

22.07.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 05 SEP 2003

W/PO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 7月26日

出願番号
Application Number: 特願2002-217438
[ST. 10/C]: [JP2002-217438]

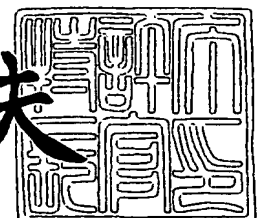
出願人
Applicant(s): 三井武田ケミカル株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



Best Available Copy

出証番号 出証特2003-3068648

【書類名】 特許願

【整理番号】 102094

【提出日】 平成14年 7月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09J175/06

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目 17番 85号 三井
武田ケミカル株式会社 研究所内

【氏名】 笹野 茂年

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目 17番 85号 三井
武田ケミカル株式会社 研究所内

【氏名】 五十嵐 幸夫

【特許出願人】

【識別番号】 501140544

【氏名又は名称】 三井武田ケミカル株式会社

【代表者】 西野 建一

【代理人】

【識別番号】 100103517

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡本 寛之

【電話番号】 06-4706-1366

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 045702

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 接着剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを含み、

ポリオール成分が、ダイマー酸とポリアミンとの反応により得られるアミド結合を含むポリエステルポリアミドポリオールおよび／またはポリウレタンポリエステルポリアミドポリオールを含んでおり、

その接着剤組成物によって接着された複合フィルムから、複合フィルムの単位面積当たり 0.5 mL/cm^2 の水によって抽出された抽出水中の、アミド結合および／またはエステル結合からなる環状化合物の濃度が、ガスクロマトグラフィー水素炎イオン化検出器で測定したジブチルフタレート換算値で、 0.5 ppb 以下であることを特徴とする、接着剤組成物。

【請求項 2】 前記ポリエステルポリアミドポリオールおよび／または前記ポリウレタンポリエステルポリアミドポリオールは、多塩基酸および／またはそのアルキルエステルとポリオールとの反応により得られるエステル結合を含み、

前記多塩基酸が、芳香族二塩基酸および／またはダイマー酸であることを特徴とする、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 3】 前記アミド結合を形成するダイマー酸のカルボキシル基の $10 \sim 90$ モル%が、ポリアミンのアミノ基と反応していることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の接着剤組成物。

【請求項 4】 軟包装材料用複合フィルムの製造に用いられることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、接着剤組成物、詳しくは、例えば、食品、飲料、医薬品および医薬部外品、あるいは、ハードディスクなどの電子部品などを包装する軟包装材料用複合フィルムを製造するために、好適に用いられる接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在まで、食品、飲料、医薬品および医薬部外品、あるいは、ハードディスクなどの電子部品など、各種の産業製品を包装するために用いられる軟包装材料として、例えば、プラスチックフィルム、アルミニウムなどの金属箔、金属蒸着フィルム、シリカ蒸着フィルムなどを、接着剤を用いてラミネート加工することによって得られる複合フィルムが広く用いられている。

【0003】

このような複合フィルムの製造に用いられる接着剤としては、ポリイソシアネートとポリエステルポリオールとを組み合わせる二液反応型のエステル系ウレタン接着剤が、優れた接着性能を有するなどの理由から、最も多く使用されている。

【0004】

しかるに、近年になって、複合フィルムから内容物中に溶出する物質に関する研究が進み、接着剤から、低分子量化合物が内容物中に溶出して、この低分子量化合物が、未だその因果関係は明らかではないが、内容物が本来有する性能、例えば、食品や飲料が本来有する臭味や、電子部品が本来有する性能を損わせる原因の1つとなっている可能性が示唆されるようになってきている。

【0005】

そのため、例えば、特開2001-107016号公報や特開2001-107017号公報では、ポリエステルポリウレタンポリオールを含有するラミネート用接着剤であって、そのラミネート用接着剤によって接着された複合フィルムから、複合フィルムの単位面積当たり 0.5 mL/cm^2 の水によって抽出された抽出水中の環状エステル化合物または環状ウレタン化合物の濃度が、ガスクロマトグラフィー水素炎イオン化検出器で測定したジブチルフタレート換算値で、 0.5 ppb 以下にすることによって、複合フィルムの内容物中に溶出する低分子量化合物を低減して、その内容物の性能などを損なわせないようにすることが提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、特開2001-107016号公報や特開2001-107017号公報に記載されるラミネート用接着剤では、ポリエステルポリオール組成としてダイマー酸を含有しているため、耐水性に優れる一方、耐油性が低くなり、また、エステル基濃度が減少して、凝集力が低下するため、例えば、レトルトなどの加熱殺菌処理を必要とする油性食品を包装するための複合フィルムに用いると、加熱殺菌処理後に複合フィルムの強度が著しく低下するという不具合を生じる。

【0007】

そのため、例えば、ポリエステルポリオール中にアミド結合を導入して、凝集力を向上させることが考えられるが、通常のエステル原料として使用される芳香族二塩基酸や脂肪族二塩基酸などに由来するアミド結合を導入すると、軟包装材料用複合フィルムの製造に必要な接着剤の柔軟性が損なわれ、剥離強度が低下するという不具合を生じる。

【0008】

本発明は、このような不具合に鑑みなされたもので、その目的とするところは、複合フィルムの内容物中に溶出する低分子量化合物を低減して、その内容物が本来有する性能を損なわず、かつ、耐油性の向上を図り、たとえ内容物が油性であっても著しい強度の低下が生じることを防止でき、さらには、良好な柔軟性を発現させて剥離強度の低下を防止することのできる、接着剤組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明の接着剤組成物は、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを含み、ポリオール成分が、ダイマー酸とポリアミンとの反応により得られるアミド結合を含むポリエステルポリアミドポリオールおよび／またはポリウレタンポリエステルポリアミドポリオールを含んでおり、その接着剤組成物によって接着された複合フィルムから、複合フィルムの単位面積当たり 0.5 mL/cm^2 の水によって抽出された抽出水中の、アミド結合および／またはエステル結合からなる環状化合物の濃度が、ガスクロマトグラフィー水素炎イ

オン化検出器で測定したジブチルフタレート換算値で、0.5ppb以下であることを特徴としている。

【0010】

また、本発明においては、前記ポリエステルポリアミドポリオールおよび／または前記ポリウレタンポリエステルポリアミドポリオールは、多塩基酸および／またはそのアルキルエステルとポリオールとの反応により得られるエステル結合を含み、前記多塩基酸が、芳香族二塩基酸および／またはダイマー酸であることが好ましい。

【0011】

また、本発明においては、前記アミド結合を形成するダイマー酸のカルボキシル基の10～90モル%が、ポリアミンのアミノ基と反応していることが好ましい。

【0012】

そして、本発明の接着剤組成物は、軟包装材料用複合フィルムの製造に、好適に用いることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の接着剤組成物は、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを含んでいる。

【0014】

本発明において、ポリイソシアネート成分は、ポリウレタンの製造に通常用いられるポリイソシアネートが用いられ、例えば、ポリイソシアネート単量体およびその誘導体などが用いられる。

【0015】

ポリイソシアネート単量体としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート、例えば、3-イソシアナトメチルー3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1,3-または1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサンもしくはその混合物などの脂環族ジイソシアネート、例えば、1

、3-または1,4-キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物、1,3-または1,4-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼンもしくはその混合物などの芳香脂肪族ジイソシアネート、例えば、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネートもしくはその混合物、ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネートなどが用いられる。

【0016】

また、ポリイソシアネート単量体の誘導体としては、例えば、上記したポリイソシアネート単量体の二量体、三量体などのポリイソシアネートの多量体、例えば、上記したポリイソシアネート単量体と、水、多価アルコール、炭酸ガスとの反応によりそれぞれ得られる、ビウレット変性体、アロファネート変性体、オキサジアジントリオン変性体などのポリイソシアネートの変性体、例えば、上記したポリイソシアネート単量体と、後述するポリオールおよび／またはポリアミンとの反応により得られるポリオール付加体および／またはポリアミン付加体などが用いられる。

【0017】

これらポリイソシアネート成分は、単独使用または2種以上併用してもよい。好ましくは、ポリイソシアネート単量体の誘導体が用いられ、とりわけ、未反応モノマー含量が、1%以下のものが好ましく用いられる。

【0018】

本発明において、ポリオール成分は、ダイマー酸とポリアミンとの反応により得られるアミド結合を含むポリエステルポリアミドポリオール、および／または、ダイマー酸とポリアミンとの反応により得られるアミド結合を含むポリウレタンポリエステルポリアミドポリオールを含んでいる。

【0019】

ポリエステルポリアミドポリオールは、ポリエステルユニットおよびポリアミドユニットを含んでいる。

【0020】

ポリエステルユニットは、エステル結合を含むユニットであって、多塩基酸および／またはそのアルキルエステルとポリオールとの反応により形成される。

【0021】

多塩基酸および／またはそのアルキルエステルは、特に制限されないが、好ましくは、例えば、フタル酸（例えば、オルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸など）および／またはそのアルキルエステル、ナフタレンジカルボン酸（例えば、2, 6-ナフタレンジカルボン酸など）および／またはそのアルキルエステル、ダイマー酸などが用いられる。

【0022】

フタル酸および／またはそのアルキルエステル、ナフタレンジカルボン酸および／またはそのアルキルエステルなどの芳香族二塩基酸を用いることにより、耐熱性を向上させることができる。

【0023】

これら多塩基酸および／またはそのアルキルエステルは、単独使用または2種以上併用してもよい。

【0024】

なお、多塩基酸のアルキルエステルとしては、多塩基酸の炭素数1～4のアルキルエステル、好ましくは、多塩基酸のメチルエステルや多塩基酸のエチルエステルが用いられる。

【0025】

また、ダイマー酸は、工業用原料として入手できるものであれば、特に制限されず、例えば、主成分として炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体を含み、その他に、モノマー酸およびトリマー酸を含むものや、さらには、それらの水素添加体などを用いることができる。

【0026】

ポリオールとしては、好ましくは、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 9-ノナンジオール、シクロヘキサジメタノール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3'-ジメチロールヘプタン、2-メチル-1, 8-オクタンジオールなどの

グリコール、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパンなどのトリオール、例えば、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸などのジメチロールアルカン酸などが用いられる。これらポリオールは、単独使用または2種以上併用してもよい。

【0027】

そして、これら多塩基酸および／またはそのアルキルエステルとポリオールとの反応により形成されるポリエステルユニットにおいて、フタル酸および／またはそのアルキルエステル、好ましくは、イソフタル酸および／またはそのアルキルエステルとともに、主鎖にエーテル結合を含まず主鎖炭素数が6～7のグリコール、好ましくは、1, 6-ヘキサンジオールを用いれば、イソフタル酸と1, 6-ヘキサンジオールとの反応で生成するイソフタル酸2分子と1, 6-ヘキサンジオール2分子との環状エステル化合物が、フィルムを介して溶出しにくく、内容物が本来有する性能を良好に維持することができる。なお、グリコールにおける主鎖とは、2つの水酸基に挟まれた分子鎖を指し、主鎖炭素数とは、その分子鎖に存在する炭素の数をいう。

【0028】

なお、例えば、イソフタル酸および／またはそのアルキルエステルと主鎖炭素数が5以下のグリコールとを反応させると、イソフタル酸2分子とグリコール2分子との環状エステル化合物を生成して、この環状エステル化合物がフィルムを介して溶出する場合があります。また、イソフタル酸および／またはそのアルキルエステルと主鎖炭素数が8以上のグリコールとを反応させると、イソフタル酸1分子とグリコール1分子との環状エステル化合物を生成して、この環状エステル化合物がフィルムを介して溶出する場合がある。

【0029】

また、ナフタレンジカルボン酸および／またはそのアルキルエステルを用いれば、ナフタレンジカルボン酸とグリコールとの反応で生成する、ナフタレンジカルボン酸とグリコールとの環状エステル化合物が、フィルムを介して溶出せず、内容物が本来有する性能を良好に維持することができる。

【0030】

また、ダイマー酸を用いれば、ダイマー酸とグリコールとの反応で生成する、ダイマー酸とグリコールとの環状エステル化合物が、フィルムを介して溶出せず、内容物が本来有する性能を良好に維持することができる。

【0031】

したがって、本発明において、ポリエステルポリアミドポリオール中のポリエステルユニットは、フタル酸および／またはそのアルキルエステルと主鎖にエーテル結合を含まず主鎖炭素数が6～7のグリコールとの反応により得られるエステル結合、ナフタレンジカルボン酸および／またはそのアルキルエステルとグリコールとの反応により得られるエステル結合、ダイマー酸とグリコールとの反応により得られるエステル結合を、主たるエステル結合として含んでいることが好ましい。

【0032】

ポリアミドユニットは、アミド結合を含むユニットであって、本発明においては、ダイマー酸とポリアミンとの反応により得られるアミド結合を必須成分として含み、多塩基酸とポリアミンとの反応により形成される。

【0033】

ポリオール成分中に、ポリアミドユニットを含ませることで、接着剤組成物の凝集力を向上させて、加熱殺菌処理後の複合フィルムの強度の著しい低下を防止することができる。

【0034】

多塩基酸としては、上記した多塩基酸と同様の多塩基酸が用いられ、ダイマー酸が必須成分として用いられる。

【0035】

また、ポリアミンとしては、特に制限されないが、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン、例えば、イソホロレンジアミン、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジアミン、1, 3-または1, 4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサンもしくはその混合物などの脂環族ジアミン、例えば、1, 3-または1, 4-キシリレンジアミンもしくはその混合物、1, 3-または1, 4-ビス（1-アミノ-1-メチルエチル）

ベンゼンもしくはその混合物などの芳香脂肪族ジアミン、例えば、2, 4-または2, 6-トリレンジアミンもしくはその混合物、ジフェニルメタンジアミンなどの芳香族ジアミン、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、2, 2'-ジアミノジエチルアミンなどのアミノ基を3つ以上有する多官能ポリアミンなどが用いられ、実用的には、その沸点が、180℃以上のものが用いられる。これらポリアミンは、単独使用または2種以上併用してもよい。好ましくは、脂肪族ジアミン、脂環族ジアミンが用いられる。

【0036】

そして、これら多塩基酸とポリアミンとの反応により形成されるポリアミドユニットにおいて、ダイマー酸を用いれば、ダイマー酸とジアミンとの反応で生成する、ダイマー酸とジアミンとの環状アミド化合物が、フィルムを介して溶出せず、内容物が本来有する性能を良好に維持することができる。また、複合フィルムにおいて良好な柔軟性を発現させて剥離強度の低下を防止することができる。

【0037】

したがって、本発明において、ポリエステルポリアミドポリオール中のポリアミドユニットは、ダイマー酸と脂肪族ジアミンとの反応により得られるアミド結合、および／または、ダイマー酸と脂環族ジアミンとの反応により得られるアミド結合を、主たるアミド結合として含んでいることを好ましい。

【0038】

なお、このようなポリアミドユニットにおいて、ダイマー酸のカルボキシル基の10～90モル%が、ポリアミンのアミノ基と反応していることが好ましい。

【0039】

そして、本発明において、ポリエステルポリアミドポリオールは、上記したポリエステルユニットおよび上記したポリアミドユニットが含まれれば、特に制限されず、公知の方法によって合成することができる。

【0040】

すなわち、このようなポリエステルポリアミドポリオールは、例えば、多塩基酸および／またはそのアルキルエステル、ポリオールおよびポリアミンを、不活

性ガス雰囲気下において、160～250℃で反応させることにより、得ることができる。

【0041】

この場合において、例えば、まず、多塩基酸（ダイマー酸を除く。）および／またはそのアルキルエステル、ポリオールおよびポリアミンを反応させ、必要により生成する水またはアルコールを留去した後、次いで、ダイマー酸を、多塩基酸（ダイマー酸を除く。）および／またはそのアルキルエステル、ポリオールおよびポリアミンを含む反応系に加え、さらに、不活性ガス雰囲気下において、160～250℃で反応させることにより、ポリエステルポリアミドポリオールを得ることができる。

【0042】

また、例えば、まず、多塩基酸（ダイマー酸を除く。）および／またはそのアルキルエステルと、ポリオールとを、不活性ガス雰囲気下において、160～250℃で反応させて、ポリエステルポリオールを合成し、必要により生成する水またはアルコールを留去した後、次いで、合成された（または合成途中の）ポリエステルポリオールに、ダイマー酸およびポリアミンを加え、さらに、不活性ガス雰囲気下において、160～250℃で反応させることにより、ポリエステルポリアミドポリオールを得ることもできる。

【0043】

また、例えば、まず、ダイマー酸とポリアミンとを、不活性ガス雰囲気下において、160～250℃で反応させて、分子末端がカルボキシル基のポリアミドポリカルボン酸を合成する。また、別途、多塩基酸とポリオールとを、不活性ガス雰囲気下において、160～250℃で反応させて、分子末端が水酸基のポリエステルポリオールを合成し、必要により、生成する水またはアルコールを留去する。そして、合成された（合成途中の）ポリエステルポリオールに、合成された（合成途中の）ポリアミドポリカルボン酸を、配合して、さらに、活性ガス雰囲気下において、160～250℃で反応させることにより、ポリエステルポリアミドポリオールを得ることもできる。

【0044】

なお、上記したいずれの方法においても、最終的に得られるポリエステルポリアミドポリオール分子末端が、実質的に水酸基となるように、多塩基酸および／またはそのアルキルエステル、ポリオールおよびポリアミンの配合割合を、適宜選択することができる。

【0045】

さらに、本発明においては、このようにして得られたポリエステルポリアミドポリオール分子末端の水酸基を、多塩基酸無水物と反応させて、その分子末端を酸変性してもよい。このような酸変性は、例えば、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水フタル酸、無水マレイン酸などの多塩基酸無水物を用いて、公知の手法により反応させればよい。

【0046】

そして、本発明では、このようにして得られたポリエステルポリアミドポリオールを原料として含んでいれば、ポリオール成分として、ポリエステルポリアミドポリオールをそのまま用いてもよく、また、ポリエステルポリアミドポリオールを、ポリイソシアネートと鎖伸長反応させることによって、ポリウレタンポリエステルポリアミドポリオールとして用いてもよく、さらには、ポリエステルポリアミドポリオールを、縮合反応させることによって、高分子量のポリエステルポリアミドポリオールとして用いてもよい。ポリエステルポリアミドポリオールを、鎖伸長反応または縮合反応させることによって高分子量化すれば、得られる接着剤組成物において、所望する物性を発現させることができる。なお、ポリエステルポリアミドポリオールを、そのままポリオール成分として用いる場合には、その数平均分子量は、例えば、500～3000未満であることが好ましい。

【0047】

ポリエステルポリアミドポリオールを、ポリイソシアネートと鎖伸長反応させる場合には、ポリエステルポリアミドポリオールの水酸基に対するポリイソシアネートのイソシアネート基の当量比 (NCO/OH) が、1未満、好ましくは、0.5～0.95となる割合において、ポリエステルポリアミドポリオールとポリイソシアネートとを、公知の手法により、ウレタン化反応させればよい。鎖伸長反応には、特に制限されず、上記したポリイソシアネートが用いられ、好まし

くは、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートが用いられる。

【0048】

このようにして得られるポリウレタンポリエステルポリアミドポリオールは、その数平均分子量が、好ましくは、約1000～100000、さらに好ましくは、約5000～20000である。

【0049】

なお、このような鎖伸長反応においては、ポリエステルポリアミドポリオールとともに、上記したポリオールを、ポリイソシアネートと反応させてもよい。なお、この場合においても、好ましくは、ポリエステルポリオールおよびポリオールの水酸基に対するポリイソシアネートのイソシアネート基の当量比(NCO/OH)が、1未満、好ましくは、0.5～0.95となるような割合で反応させる。

【0050】

また、ポリエステルポリアミドポリオールを鎖伸長反応させる場合には、ポリエステルポリアミドポリオール中の未反応グリコールが0.1重量%以下であることが好ましい。ポリエステルポリアミドポリオール中の未反応グリコールが、0.1重量%を超えると、ポリエステルポリアミドポリオールとポリイソシアネートとを反応させた時に、ポリイソシアネートの種類によっては、未反応グリコールと反応して環状ウレタン化合物を生成し、これがフィルムを介して溶出する場合がある。なお、このようなポリエステルポリアミドポリオール中の未反応グリコール含量は、例えば、ガスクロマトグラフ法(水素炎イオン化検出器)によって求めることができる。また、ポリエステルポリアミドポリオール中の未反応グリコールを、0.1重量%以下とするには、例えば、未反応グリコールを減圧除去するなど、公知の除去操作を用いればよい。

【0051】

また、ポリエステルポリアミドポリオールを縮合反応させる場合には、上記により得られたポリエステルポリアミドポリオールを、例えば、減圧下において、160～250℃で縮合させればよい。

【0052】

このようにして得られる高分子量のポリエステルポリアミドポリオールは、その数平均分子量が、好ましくは、約 3000～100000、さら好ましくは、約 5000～20000 である。

【0053】

そして、上記したポリイソシアネート成分と、このようにして得られるポリエステルポリアミドポリオール（ポリエステルポリアミドポリオールを原料として含むポリウレタンポリエステルポリアミドポリオールおよび／または高分子量のポリエステルポリアミドポリオールを含む）を含むポリオール成分とを配合することにより、本発明の接着剤組成物を得ることができる。

【0054】

ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを配合する割合は、ポリオール成分中の水酸基に対するポリイソシアネート成分中のイソシアネート基の当量比（ NCO/OH ）が、0.4 以上 10.0 以下、さらには、0.5 以上 5.0 以下であることが好ましい。

【0055】

さらに、本発明の接着剤組成物には、シランカップリング剤、リンの酸素酸またはその誘導体などの接着性付与を目的とした添加剤、および硬化反応を調節するための公知の触媒などを、本発明の接着剤組成物の性能を阻害しない範囲において配合してもよい。

【0056】

このようにして得られる本発明の接着剤組成物は、特に制限されず、接着を目的とするバインダーや接着剤として用いることができるが、とりわけ、軟包装材料（フレキシブルパッケージ）用途である複合フィルムをラミネート加工によって製造するための、ラミネート用接着剤として好適に用いることができる。

【0057】

すなわち、ラミネート加工は、例えば、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分を酢酸エチルなどの有機溶剤で希釈して配合し、本発明の接着剤組成物を調製した後、溶剤型ラミネータによって、この接着剤組成物を各フィルム表面に塗布し、溶剤を揮散させた後、接着面を貼り合わせ、その後、常温または加温

下において養生して硬化させる方法や、あるいは、ポリイソシアネート成分とポリオール成分との配合粘度が、常温～100℃で、約100～10000 mPa・s、好ましくは、約100～5000 mPa・sの場合には、例えば、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分をそのまま配合し、本発明の接着剤組成物を調製した後、無溶剤型ラミネータによって、この接着剤組成物を各フィルム表面に塗布し、接着面を貼り合わせ、その後、常温または加温下において養生して硬化させる方法などにより実施することができる。通常、塗布量は、溶剤型の場合、溶剤揮散後で、約2.0～5.0 g/m²、無溶剤型の場合、約1.0～3.0 g/m²であることが好ましい。

【0058】

また、ラミネートされるフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニルなどのプラスチックフィルム、例えば、アルミニウムなどの金属箔、金属蒸着フィルム、シリカ蒸着フィルム、ステンレス、鉄、銅、鉛などの金属フィルムなどが用いられる。また、その厚みは、例えば、プラスチックフィルムの場合には、5～200 μmであることが好ましい。

【0059】

そして、本発明の接着剤組成物は、このようにしてラミネートされた複合フィルムから、複合フィルムの単位面積当たり0.5 mL/cm²の水によって抽出された抽出水中の、アミド結合および／またはエステル結合からなる環状化合物（すなわち、環状アミド化合物、環状エステル化合物、および、環状アミドエステル化合物の少なくともいずれかの環状化合物）の濃度（各環状化合物の濃度）が、ガスクロマトグラフィー水素炎イオン化検出器で測定したジブチルフタレート換算値で、0.5 ppb以下とされている。0.5 ppb以下であれば、従来のエステル系ウレタン接着剤に比較して、複合フィルムの内容物中への、接着剤組成物に起因する環状化合物の溶出が極端に少ない。

【0060】

このようなアミド結合および／またはエステル結合からなる環状化合物の濃度は、例えば、上記のようにしてラミネート加工によって製造された複合フィルム

から袋を作製して、その内容物としてイオン交換蒸留水を、複合フィルムの単位面積当たり 0.5 mL/cm^2 となる量で充填し、この袋を、加圧下で熱水滅菌を行なった後、内容水を、例えば、液-固抽出、液-液抽出など、実質的にすべてのアミド結合および／またはエステル結合からなる環状化合物を回収し得る公知の方法によって抽出し、これをサンプルとして、ガスクロマトグラフ法（水素炎イオン化検出器）で測定することにより求めることができる。

【0061】

なお、定量は、ガスクロマトグラフの水素炎イオン化検出器で、標準物質としてジブチルフタレートを用いて、そのジブチルフタレート濃度への換算値として求めればよく、例えば、アミド結合および／またはエステル結合からなる環状化合物の濃度がジブチルフタレート換算値で 0.5 ppb 以下であることを、アミド結合および／またはエステル結合からなる環状化合物が検出されるか否かによって判断できる場合には、抽出水中のアミド結合および／またはエステル結合からなる環状化合物の濃度の検出限界を、ジブチルフタレートの換算値で 0.5 ppb であるとすることができる。

【0062】

本発明の接着剤組成物では、このようにして測定されるアミド結合および／またはエステル結合からなる環状化合物の濃度が 0.5 ppb 以下であるため、従来のエステル系ウレタン接着剤に比較して、複合フィルムの内容物中への、接着剤組成物に起因する環状化合物の溶出が極端に少なく、そのため、食品や飲料などが充填されている場合にも、その食品や飲料などが本来有する臭味を損わせることがなく、また、微量の異物の混入でも問題となるハードディスクなどの電子部品を包装する場合にも、その電子部品が本来有する性能を損わせることがなく、これらを含む各種の産業製品を包装する軟包装材料用複合フィルムを製造するための接着剤として好適に用いることができる。

【0063】

また、本発明の接着剤組成物は、ポリエステルポリアミドポリオール中において、ダイマー酸が含有されている分、耐水性に優れる一方、耐油性が低くなり、また、エステル基濃度が減少する一方で、アミド基が含有されている分、凝集力

が向上するため、耐油性の向上を図ることができる。そのため、例えば、レトルトなどの加熱殺菌処理を必要とする油性食品を包装するための複合フィルムに用いても、加熱殺菌処理後の複合フィルムの強度を著しく低下させることがなく、優れた接着強度を保持することができる。

【0064】

しかも、本発明の接着剤組成物は、軟包装材料用複合フィルムの製造に必要な接着剤の柔軟性を良好に発現するため、複合フィルムの剥離強度の低下を防止することができる。

【0065】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の「部」および「%」は特に記載がない限り全て重量基準である。

【0066】

製造例 1 (ポリエステルポリアミドポリオール A の製造)

ダイマー酸 316.9 g、イソホロンジアミン 29.5 g (カルボン酸基の 30 モル%相当) をそれぞれ添加し、窒素気流下 180~220℃ でアミド化反応を行ない、ポリアミドポリカルボン酸 A を得た。得られたポリアミドポリカルボン酸 A の酸価は、125.5 mg KOH/g であった。

【0067】

別途、イソフタル酸 367.9 g、1,6-ヘキサンジオール 404.9 g、酢酸亜鉛 0.1 g をそれぞれ添加し、窒素気流下 180~220℃ でエステル化反応を行なった。所定量の水を留出後、これに、別途合成したポリアミドポリカルボン酸 A 340.2 g を加え、窒素気流下 180~220℃ で酸価 1 以下となるまでエステル化反応を行ない、ポリエステルポリアミドポリオール A を得た。得られたポリエステルポリアミドポリオール A の酸価は 0.4 mg KOH/g、水酸基価は 75.7 mg KOH/g であった。

【0068】

製造例 2 (ポリエステルポリアミドポリオール B の製造)

イソフタル酸 367.9 g、1,6-ヘキサンジオール 404.9 g、酢酸亜鉛 0.1 g をそれぞれ添加し、窒素気流下 180～220℃ でエステル化反応を行なった。所定量の水を留出後、ダイマー酸 316.9 g、イソホロンジアミン 29.5 g を加え、窒素気流下 180～220℃ で酸価 1 以下となるまでアミド化反応およびエステル化反応を行ない、ポリエステルポリアミドポリオール B を得た。得られたポリエステルポリアミドポリオール B の酸価は 0.7 mg KOH/g、水酸基価は 75.4 mg KOH/g であった。

【0069】

製造例 3 (ポリエステルポリアミドポリオール C の製造)

イソフタル酸 367.9 g、1,6-ヘキサンジオール 404.9 g、イソホロンジアミン 29.5 g、酢酸亜鉛 0.1 g をそれぞれ添加し、窒素気流下 180～220℃ でエステル化反応およびアミド化反応を行なった。所定量の水を留出後、ダイマー酸 316.9 g を加え、窒素気流下 180～220℃ で酸価 1 以下となるまでアミド化反応およびエステル化反応を行ない、ポリエステルポリアミドポリオール C を得た。得られたポリエステルポリアミドポリオール C の酸価は 0.9 mg KOH/g、水酸基価は 75.0 mg KOH/g であった。

【0070】

製造例 4 (ポリエステルポリオール A の製造)

イソフタル酸 371.5 g、1,6-ヘキサンジオール 413.2 g、酢酸亜鉛 0.1 g をそれぞれ添加し、窒素気流下 180～220℃ でエステル化反応を行なった。所定量の水を留出後、ダイマー酸 320.0 g を加え、窒素気流下 180～220℃ で酸価 1 以下となるまでエステル化反応を行ない、ポリエステルポリオール A を得た。得られたポリエステルポリオール A の酸価は 0.5 mg KOH/g、水酸基価は 75.6 mg KOH/g であった。

【0071】

製造例 5 (ポリオール成分 A の製造)

ポリエステルポリアミドポリオール A 400 g、イソホロンジイソシアネート 71.1 g をそれぞれ添加し、窒素雰囲気下 100～110℃ で鎖伸長反応を行ない、ポリウレタンポリエステルポリアミドポリオール A を得た。反応後、これ

に酢酸エチルを加えて固形分 50% の溶液としたポリオール成分 A を得た。

【0072】

製造例 6 (ポリオール成分 B の製造)

ポリエステルポリアミドポリオール B 400 g、イソホロンジイソシアネート 71.1 g をそれぞれ添加し、窒素雰囲気下 100~110℃ で鎖伸長反応を行ない、ポリウレタンポリエステルポリアミドポリオール B を得た。反応後、これに酢酸エチルを加えて固形分 50% の溶液としたポリオール成分 B を得た。

【0073】

製造例 7 (ポリオール成分 C の製造)

ポリエステルポリアミドポリオール C 400 g、イソホロンジイソシアネート 71.1 g をそれぞれ添加し、窒素雰囲気下 100~110℃ で鎖伸長反応を行ない、ポリウレタンポリエステルポリアミドポリオール C を得た。反応後、これに酢酸エチルを加えて固形分 50% の溶液としたポリオール成分 C を得た。

【0074】

製造例 8 (ポリオール成分 D の製造)

ポリエステルポリオール A 400 g、イソホロンジイソシアネート 71.1 g をそれぞれ添加し、窒素雰囲気下 100~110℃ で鎖伸長反応を行ない、ポリウレタンポリエステルポリオール A を得た。反応後、これに酢酸エチルを加えて固形分 50% の溶液としたポリオール成分 D を得た。

【0075】

製造例 9 (ポリオール成分 E の製造)

2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル 120.3 g、エチレングリコール 29.0 g、ネオペンチルグリコール 48.7 g、プロピレングリコール 23.7 g、チタンテトラブトキシド 0.01 g をそれぞれ添加し、窒素気流下 180~220℃ でエステル交換反応を行なった。所定量のメタノールを留出後、ダイマー酸 281.9 g、イソホロンジアミン 51.0 g を加え、180~220℃ で酸価 1 以下となるまでアミド化反応およびエステル化反応を行ない、所定量の水を留出後、系内を徐々に減圧し、13.3 Pa 以下、220℃ で 4 時間重縮合を行ない、高分子量のポリエステルポリアミドポリオール A を得た。こ

の全量を酢酸エチルに溶解して固形分 50% の溶液としたポリオール成分 E を得た。

【0076】

製造例 10 (ポリオール成分 F の製造)

2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル 120.3 g、エチレングリコール 29.0 g、ネオペンチルグリコール 48.7 g、プロピレングリコール 23.7 g、イソホロンジアミン 51.0 g、チタンテトラブトキシド 0.01 g をそれぞれ添加し、窒素気流下 180~220℃ でエステル交換反応を行なった。所定量のメタノールを留出後、ダイマー酸 281.9 g を加え、180~220℃ で酸価 1 以下となるまでアミド化反応およびエステル化反応を行ない、所定量の水を留出後、系内を徐々に減圧し、13.3 Pa 以下、220℃ で 4 時間重縮合を行ない、高分子量のポリエステルポリアミドポリオール B を得た。この全量を酢酸エチルに溶解して固形分 50% の溶液としたポリオール成分 F を得た。

【0077】

製造例 11 (ポリオール成分 G の製造)

2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル 128.0 g、エチレングリコール 30.3 g、ネオペンチルグリコール 50.8 g、プロピレングリコール 49.5 g、チタンテトラブトキシド 0.01 g をそれぞれ添加し、窒素気流下 180~220℃ でエステル交換反応を行なった。所定量のメタノールを留出後、ダイマー酸 300.0 g を加え、180~220℃ で酸価 1 以下となるまでエステル化反応を行ない、所定量の水を留出後、系内を徐々に減圧し、13.3 Pa 以下、220℃ で 4 時間重縮合を行ない、高分子量のポリエステルポリアミドポリオール C を得た。この全量を酢酸エチルに溶解して固形分 50% の溶液としたポリオール成分 G を得た。

【0078】

製造例 12 (ポリイソシアネート成分 A の製造)

タケネート A-10 (キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加体、三井武田ケミカル株式会社製) 50 g と、タケネート A-40 (イソホ

ロンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加体、三井武田ケミカル株式会社製) 50 g とを、窒素雰囲気下 50℃ で均一に混合し、ポリイソシアネート成分 A を得た。

【0079】

実施例および比較例の調製および評価

以上のようにして得られたポリオール成分 A ~ G と、イソシアネート成分 A とを、表 1 に記載するように配合して、実施例 1 ~ 5 および比較例 1、2 の接着剤組成物を調製した。次いで、得られた各実施例および各比較例の接着剤組成物を用いて、後述の方法で複合フィルムを作製した後、それぞれの複合フィルムについての溶出試験およびレトルト試験を行なった。その結果を表 2 に示す。

【0080】

複合フィルムの作製

ポリエチレンテレフタレートフィルム (厚み 12 μm) / アルミニウム箔 (9 μm) / 未延伸ポリプロピレンフィルム (厚み 70 μm : 片面コロナ処理) の 3 層からなる複合フィルムを以下に記載する方法で作製した。

【0081】

すなわち、表 1 に記載の各実施例および各比較例の接着剤組成物を、予めポリエチレンテレフタレートフィルムとアルミニウム箔とを貼り合わせた 2 層複合フィルムのアルミニウム面に、ドライラミネータにより、単位面積当たりの接着剤組成物の固形分重量が 2.5 g / m^2 となるように塗布し、塗布面を未延伸ポリプロピレンフィルムのコロナ処理面と貼り合わせた。その後、これらの貼り合わせフィルムを 50℃、3 日間の条件で養生し、接着剤組成物を硬化させた。

【0082】

溶出試験

上記のようにして作製した複合フィルムから袋を作製し、内容物としてイオン交換蒸留水を、袋内面の単位面積当たり 0.5 mL / cm^2 となる量で充填した。この袋を、120℃、30 分間、 $19.6 \times 10^4 \text{ Pa}$ の加圧下で熱水滅菌を行なった後、内容水をオクタデシル基で修飾された固相で抽出し、抽出物を元の水の 100 分の 1 の量のメタノールに溶解させたものをサンプルとして、ガスク

ロマトグラフ法（水素炎イオン化検出器）により測定を行ない、環状アミド化合物、環状エステル化合物および環状アミドエステル化合物の有無を観察した。溶出物が認められた場合は、ガスクロマトグラフ質量分析装置でその構造を特定した。なお、このガスクロマトグラフ（水素炎イオン化検出器）のジブチルフタレートのメタノール溶液での検出限界は、50 ppbで、この溶出試験における抽出水中の環状アミド化合物、環状エステル化合物および環状アミドエステル化合物のそれぞれの濃度に換算した場合の検出限界は、0.5 ppbであった。

【0083】

レトルト試験

上記のようにして作製した複合フィルムから袋を作製し、内容物として食酢、ケチャップ、サラダ油を1/1/1の重量で混合したものを充填した。この袋を、120℃、30分間、 19.6×10^4 Paの加圧下で熱水滅菌を行なった後、内容物を取り出し、アルミニウム箔と未延伸ポリプロピレンフィルムとの間の剥離強度を測定した。

【0084】

【表1】

実施例 比較例	ポリオール成分							ポリイソシアネート 成分 A
	A	B	C	D	E	F	G	
実施例1	100							10
実施例2		100						10
実施例3			100					10
実施例4					100			10
実施例5						100		10
比較例1				100				10
比較例2							100	10

【0085】

【表 2】

実施例 ・ 比較例	環状化合物 の有無	レトルト殺菌 前 剥離強度 (N/15mm)	レトルト殺菌 後 剥離強度 (N/15mm)
実施例1	なし	8.5	9.5
実施例2	なし	7.0	8.0
実施例3	なし	3.0	6.5
実施例4	なし	6.0	7.5
実施例5	なし	2.5	5.0
比較例1	なし	7.5	2.5
比較例2	なし	6.0	1.0

【発明の効果】

本発明の接着剤組成物によれば、その接着剤組成物によって接着された複合フィルムからの内容物中への、接着剤組成物に起因する環状化合物の溶出が、従来のエステル系ウレタン接着剤に比較して、極端に少ないため、食品や飲料などが充填されている場合にも、その食品や飲料などが本来有する臭味を損わせることがなく、また、微量の異物の混入でも問題となるハードディスクなどの電子部品を包装する場合にも、その電子部品が本来有する性能を損わせることがなく、これらを含む各種の産業製品を包装する軟包装材料用複合フィルムを製造するための接着剤として好適に用いることができる。

【0086】

また、本発明の接着剤組成物は、耐油性に優れるため、レトルトなどの加熱殺菌処理を必要とする油性食品を包装するための複合フィルムに用いても、加熱殺菌処理後の複合フィルムの強度を著しく低下させることがなく、優れた接着強度を保持することができる。

【0087】

しかも、本発明の接着剤組成物は、軟包装材料用複合フィルムの製造に必要な接着剤の柔軟性を良好に発現するため、複合フィルムの剥離強度の低下を防止することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 複合フィルムの内容物中に溶出する低分子量化合物を低減して、内容物が本来有する性能を損なわず、かつ、耐油性の向上を図り、たとえ内容物が油性であっても著しい強度の低下が生じることを防止でき、良好な柔軟性を発現させて剥離強度の低下を防止することのできる、接着剤組成物を提供すること。

【解決手段】 ポリオール成分としてダイマー酸とポリアミンとの反応により得られるアミド結合を含むポリエステルポリアミドポリオールおよび／またはポリウレタンポリエステルポリアミドポリオールを調製し、かつ、接着剤組成物によって接着された複合フィルムから、複合フィルムの単位面積当たり 0.5 mL/cm^2 の水によって抽出された抽出水中の、アミド結合および／またはエステル結合からなる環状化合物の濃度が、ガスクロマトグラフィー水素炎イオン化検出器で測定したジブチルフタレート換算値で、 0.5 ppb 以下となるようにする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 1 7 4 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 1 1 4 0 5 4 4]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 4 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞ヶ関 3 - 2 - 5

氏 名

三井武田ケミカル株式会社